

## Process for the preparation of polyolefins

Patent Number: ㊦ US4769510  
Publication date: 1988-09-06  
Inventor(s): KAMINSKY WALTER (DE); KUELPER KLAUS (DE); BUSCHERMOEHLE MARIA (DE); LUEKER HARTMUT (DE)  
Applicant(s):: HOECHST AG (DE)  
Requested Patent: ㊦ JP61130314  
Application Number: US19850801683 19851125  
Priority Number (s): DE19843443087 19841127  
IPC Classification:  
EC Classification: C07F17/00, C08F10/00, C08F110/06  
Equivalents: AU5043685, AU583071, CA1264399, ㊦ DE3443087, ㊦ EP0185918, B1, ㊦ ES8605542, JP3088621B2, JP7039432B, ㊦ JP7304812, ZA8508990

---

### Abstract

---

In the polymerization of propylene and other higher 1-olefins, polymers which have a high degree of isotacticity and a narrow distribution of molecular weight are obtained in the presence of a catalyst system composed of a zirconium compound which is stereo-rigid and chiral and a linear or cyclic aluminoxane. In addition, the catalyst system is exceptionally active.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-130314

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月18日

C 08 F 10/00  
4/64

1 0 1

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

⑮ 特 願 昭60-263941

⑯ 出 願 昭60(1985)11月26日

優先権主張 ⑰ 1984年11月27日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3443087.3

⑳ 発 明 者 ウアルテル・カミンス ドイツ連邦共和国、ピンネベルク、ブツシュエーク、52  
キー㉑ 発 明 者 クラウス・キユルベル ドイツ連邦共和国、ハンブルク 50、シュツツエンストラ  
ーセ、26㉒ 発 明 者 マリア・ブツシエルメ ドイツ連邦共和国、ハンブルク 52、ユリウス・ブレヒ  
ーレ㉓ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム、マイン(番地  
ゲゼルシャフト 無し)㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名  
最終頁に続く

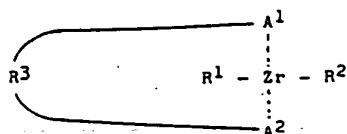
## 明細書

1. 発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1). 式  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  (式中 R は炭素原子数 1~10 のアルキル基である。) で表されるオレフィンを単独でまたは相互の混合状態で、場合によってはエチレンとの混合状態で、溶剤、液状単量体または気相中で -50~200 °C の温度のもとで可溶性遷移金属化合物およびアルミノキサン類によって重合することによってポリオレフィンを製造するにあたって、

a) 一般式



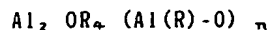
(式中、R<sup>3</sup> は炭素原子数 1~4 の線状炭化水素残基または炭素原子数 3~6 の環状炭化水素残基であり、  
A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は単核または多核の非対称

炭化水素残基であり、その際 A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は互いに異なっているまたは同じであってもよく、

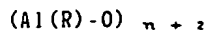
R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はハロゲン原子または炭素原子数 1~6 のアルキル基であり、その際 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は互いに異なっているまたは同じであってもよい。)

で表される立体的に固定したジルコン-キレート化合物および

b) 一般式



で表される線状アルミノキサンおよび



で表される環状アルミノキサン(両式中、n は 4~20 の数であり、そして R はメチル またはエチル基である。)なるアルミノキサン類のアルミニウム含有化合物

より成る触媒系の存在下で重合を実施すること  
を特徴とする、上記ポリオレフィンの製造方法。

2). 非対称炭化水素残基  $A^1$ 、 $A^2$  がインデニル- または置換シクロペンタジエニル基である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3) 重合を、エチレン- ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンとより成る触媒の存在下に実施する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

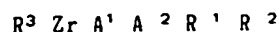
本発明は、新規のチグラ-触媒系の利用下にプロピレンおよびより高級な 1-オレフィンとを重合する為の並びにプロピレンとエチレンまたはより高級な 1-オレフィンとを共重合する為の方法に関する。本発明は特にプロピレン単一- および共重合体を製造する方法に関し、その際重合を立体的に固定したジルコン- キレート化合物と酸素含有アルミニウムアルキル化合物より成る触媒系の存在下に実施する。

アイソタック度の高いポリプロピレンを製造する為、最近では特にいわゆる坦持触媒

溶性触媒はエチレンおよびプロピレンの重合の際に確かに非常に高い活性を示すが、プロピレンの重合の場合には非常に僅かな立体特異性しか有していない生成物が得られる——即ち、全くアタック構造が主のポリプロピレンが得られる——。

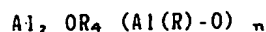
本発明者は、プロピレンおよびより高級な他の 1-オレフィンを

a) 立体的に固定した、キレートである一般式

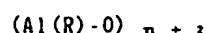


に相当するジルコン化合物および

b) 一般式



で表される線状アルミノキサンおよび

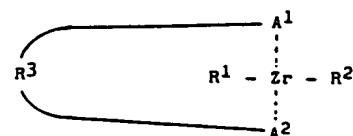


で表される環状アルミノキサン (両式中、 $n$  は 4~20 の数であり、そして  $R$  はメチル- またはエチル基である。) なるアルミノキサン類のアルミニウム含有化合物

系が用いられる。この場合、遷移金属成分が例えばハロゲン化マグネシウム、電子供与体およびチタン化合物の相互を接触させることによって製造されそしてアルミニウムアルキルが活性剤として用いられる混合触媒が適している。この種の触媒は例えばドイツ特許出願公開第 22 30 672 号明細書およびヨーロッパ特許第 7061 号明細書に記載されている。これらの触媒系は高い活性を有し、このものを用いてアイソタック度が高く且つ 7~11 の広い分子量分布  $M_w/M_n$  を有することに特徴のあるポリプロピレンが得られる。

可溶性のチグラ-触媒も公知である。例えばドイツ特許出願公開第 30 07 725 号および第 31 27 133 号明細書にビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニウム- アルキル- あるいは- ハロゲン- 化合物をオリゴマーのアルミノキサン類と組み合わせて使用して実施するポリオレフィンの製造方法が記載されている。これらの可

より成る触媒系の存在下で重合する場合に、アイソタック度が高く且つ分子量分布の狭い重合体が見出された。この触媒系はまた極めて活性が高い。本発明の方法で用いる触媒系の立体的に固定したキレートのジルコン化合物としては、線状または環状炭化水素残基をブリッジとして含有し且つ下記の構造式に相当する  $\pi$ - 結合した非対称の単核- または多核化合物が適する:



式中、 $A^1$  おうび  $A^2$  は単核または多核の非対称炭化水素残基であり、その際  $A^1$  おうび  $A^2$  は互いに異なってもまたは同じであってもよく、殊にインデニル- または置換シクロペンタジエニル基、特に 4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニルであり、 $R^3$  は炭素原子数 1~4 の炭化水素残基または炭素原子数 3~6 の

環状炭化水素残基でありそして

$R^1$  および  $R^2$  はハロゲン原子、殊にClまたは炭素原子1～6のアルキル基であり、その際  $R^1$  および  $R^2$  は互いに異なっているかまたは同じであってもよい。

特に有利なのは、エチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロライドである。

光学的活性ジルコニウム化合物はラセミ化合物として用いる。しかし純粋のD-またはL-型も用いることができる。

有機アルミニウム系の触媒成分としては、一般式  $Al_2OR_n$  ( $Al(R)(O)_n$  の線状アルミノキサンおよび  $Al(R)(O)_n$  の環状アルミノキサン——但し、両式中  $n$  は4～20の整数であらう) として  $R$  はメチル- またはエチル基、殊にメチル基である——を用いる。この種の化合物の製法は公知である。アルミノキサンは少なくとも6の重合度、殊に10以上のそれを有している

重合は-50～200℃、殊に-20～120℃の温度のもとで実施する。特に-20～+60℃の範囲が有利である。

得られる重合体の平均分子量は水の添加および/または温度の変更によって公知のように調整できる。低い温度のもとでは高分子量がそして高い温度では低分子量が達成される。

本発明の方法によって得られるポリオレフィンはいソタクチック度が非常に高いことに特徴がある。従来の方法で得られるポリプロピレン (アイソタクチック度のインデックスの測定方法については、エフ・クロース (F. Kloos), エッチ・ジイ・ロイゲリング (H. G. Leugering), ジャバック・マクロ・) ローレンス・リブリンツ (JUPAC Macro Florence Reprints) 2, 479 (1980) 参照) は少なくとも2～7重量%の可溶性成分 (炭化水素中で再結晶処理した後に測定) を含有しているのに、本発明の方法によれば、同じ方法で測定して実質的に1%より少な

ことが重要である。

単一重合体を製造する場合には単量体として式  $CH_2 = CHR$  (式中、 $R$  は炭素原子数1～10のアルキル基である。) のオレフィンを用いる。プロピレンを用いるのが特に有利である。共重合体を製造する場合には、上記のオレフィンを相互の混合状態でまたはエチレンとの混合状態で用いる。共重合体を製造する場合、単量体相互の比は広い範囲で変えることができる。特にエチレンも多量に、例えば50%より多い量と一緒に組み入れ重合することも可能である。共重合性単量体およびそれら相互の混合比の選択によって共重合体の性質を広い範囲で変えることができる。

重合は溶剤中、液状単量体中または気相中で実施する。溶剤中で重合をする場合には  $10^{-4}$  ～  $10^{-1}$  mol/l のアルミノキサン濃度並びにアルミニウムとジルコニウムの原子比10:1～ $10^6$ :1を用いた場合が有利である。

い可溶性成分しか含有していないポリプロピレンが製造される。従って本発明の方法で得られるポリプロピレンの99%以上は結晶質である。

本発明に従って製造されるポリオレフィンは更に、非常に狭い分子量分布に特徴がある。従来の方法で製造されるポリプロピレンは一般に7～11の範囲の分子量分布  $M_w/M_n$  を有しているのに対して、本発明の方法で製造されるポリプロピレンは約2以下の分子量分布  $M_w/M_n$  しか有していない。これによって射出成形の為、特に精密な部材等の製造の為の射出成形の為に特に適した重合体の性質像が得られる。

また本発明の方法で用いる触媒系は特に活性が高い。この触媒系の活性は例えば、シクロペンタジエニル-ジルコニウム化合物とアルミノキサンとを用いそしてアタクチック構造のポリプロピレンを得る触媒よりも優れている。

#### 実施例 1

##### a) メチルアルミノキサンの製造

44.3g の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (0.056mol: 1mol の  $\text{H}_2\text{O}$  に相当する) を 250ml のトルエンに懸濁させ、50ml のトリメチルアルミニウム (0.52mol) と混合しそして 20℃ のもとで反応させる。30 時間の反応時間の後に約 0.9mol のメタンが発生する。次いで溶液から固体の硫酸アルミニウムをろ去する。トルエンを除くことによって 19.7g のメチルアルミノキサンが得られる。収率は理論値の 63% である。氷点降下法でベンゼン中で測定される平均分子量は 1,170 である。

平均オリゴマー重合度は約 16 である。

b) エチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロライド

製造は、ジャナナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー (Journal of Organometallic Chemistry)、332(1982) 第 245/246 頁のエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-チタンジクロライドについて

のもとで 4,750kg(PP)/mol(Zr)/・時である。

アタックチックポリプロピレン (APP) の含有量は 1.0% (130℃ での高沸点ベンジン留分中での可溶性成分) である。1,2,4-トリクロルベンジン中 135℃ にて GPC-測定にて 1.9 の  $M_w/M_n$  が得られる。

実施例 2

実施例 1 における如く実施する。但し 15℃ の温度のもとで重合をする。170 分の重合時間の後に 26.7g のアイソタクチックポリプロピレンが得られる。活性は 54,000 の  $M_n$  のもとで 2880 kg(PP)/mol(Zr) である。APP-測定では 0.7% の成分が測定された。 $M_w/M_n$ -値は 2.0 である。

実施例 3

実施例 1 における如く実施する。重合温度は 0℃ である。重合時間は 255 分である。この時間の後に 1.5g のアイソタクチックポリプロピレンが得られる。活性は 134,000 の  $M_n$  のもとで

での記載と同様に行う。

c) 重合

加熱され数回アルゴンでフラッシュ洗浄された 1ℓ のガラス製オートクレーブに、20℃ に温度調整しながら 330ml の無水トルエン、16 の平均オリゴマー度の 360mg のメチルアルミノキサン並びに  $3.3 \times 10^{-6}$  のラセミ体のエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロライドを装入する。この溶液中で 70dl のプロピレンが速やかに縮合され、その際二三分間にこの混合物は濁る。この場合 3.1bar の圧力が 2 時間後に 1.5bar に低下する。次に重合を、過剰の単量体をエタノールの添加下に吹き除くことによって終了する。触媒の残りは Hcℓ 溶液と一緒に攪はんすることによって除きそして重合体を次いで吸引濾過し、60℃ のもとで重量が一定になるまで乾燥する。白色の粉末状アイソタクチック-ポリプロピレンの収率は 31.3g であり、従って活性は、41000 の  $M_n$  の

880Kg(PP)/mol(Zr)・時 である。 $M_w/M_n$ -値は 2.6 である。APP-測定では 0.2% が測定された。

実施例 4

実施例 1 における如く実施する。但し -10℃ の温度のもとで重合する。270 分の重合時間の後に 4.5g のアイソタクチックポリプロピレンが得られる。活性は 300Kg(PP)/mol(Zr)・時であり、 $M_n$  は 280,000 である。GPC-測定では  $M_w$  が 305,000 でそして  $M_n$  が 116,000 である。これは 2.6 の  $M_w/M_n$ -値に相当する。APP-測定では 0.2% の可溶性成分が測定される。

実施例 5

実施例 1 における如く実施する。但し 40℃ の温度のもとで重合する。150 分の後に 34.8g の重合体を得られる。この内の 7.5g の低分子量ワックス成分がトルエンに溶解する。活性は 12,000 の  $M_n$  のもとで 4150Kg/mol(Zr)・時である。GPC-測定ではトルエン不溶性成分の  $M_w/M_n$ -値 1.6 が得られる。

実施例 6

実施例 1における如く実施する。但しプロピレンの替わりに70mlの1-ブテンを縮合しそして-10℃のもとで重合する。330 分の後に重合を中止し、生成物をHCl 溶液で洗浄しそして溶剤を除く。得られるポリブテンは30℃の上の温度のもとでトルエンに溶解する。収率は9.1gであり、これから500Kg(PB)/mol(Zr) ・時の活性が判る。

実施例 7

実施例 1における如く実施する。但し210mgのメチレンアルミノキサンおよび $10^{-4}$  molのジルコン化合物しか用いない。次いで70mlのプロピレンを縮合しそしてエチレンを0.3barの過剰圧まで圧入する。重合時間は25℃のもとで60分である。後処理は実施例 5における如く行う。エチレン- およびプロピレン単位より成る32.2gの共重合体を得られる。この場合プロピレン配列はアイソタクチック構造の結合をしている。

を加える。その際の反応器中の触媒濃度は第 2 表に示した。8barのエチレンを 5分間の間に攪はん( 750 回転/ 分) 下に圧入する。2 時間の重合時間の後に表に記した量のポリエチレンが得られる。結果を比較対称表2 に総括掲載する。

実施例 8

実施例 7における如く実施する。但しジルコン量は $8.3 \times 10^{-7}$  molでありそして15mlのプロピレンを縮合しそしてエチレンを5.5barの過剰圧まで圧入する。重合時間は30℃のもとで10分である。後処理は実施例 5における如く行う。エチレン- およびプロピレン単位より成る9.4gの共重合体を得られる。

実施例 9および比較例 A

1000mlの実験室用オートクレーブに750ml の蒸留ベンジン( 沸点範囲 100~120 °C) を最初に導入する。溶剤を10オングストロームの分子フルイで乾燥し、次いで乾燥したアルゴンでフラッシュ洗浄する。この溶剤を6barの乾燥窒素ガスの雰囲気下でプロセス温度に加熱する。この場合窒素ガスは三回交換する。

不活性ガス流中で500mg のメチルアルミノキサン(MAO) を添加して、 $1.1 \times 10^{-2}$  molの活性剤濃度とする。次いでTi- あるいはZr- 化合物の溶液

先済  
セリ

比較対称表 1

実施例 番号	重合体	重 温度 (℃)	合 時間 (分)	収 率 (g)	活 性 Kg/mol (Zr) · 時	A P P - 測 定		GPC	
						(%) 結晶	(%) 可溶成分	$M_w/M_n$	$M_n$
1	PP	20	120	31,3	4750	99,0	1,0	1,9	41000
2	PP	15	170	26,7	2880	99,3	0,7	2,0	54000
3	PP	0	255	12,5	880	99,8	0,2	2,4	134000
4	PP	-10	270	4,5	300	99,75	0,25	2,6	280000
5	PP	40	150	27,3	4150			1,6	12000
6	PB	-10	330	9,1	500				
7	PP/PE	25	60	32,2	32300				
8	PP/PE	30	10	9,4	67900				

比較対称表 2

実施例 (比較 例) 番号	実験番号	触媒	使用濃度 (mol / l)	MAO-濃度 (mol / l)	重合温度 (℃)	重 量 (g)	K Z A g (PE) / m o l · 時 · bar
A	1	1	2,6-6	1,1-2	50	4,8	116
	2	1	7,8-6	1,1-2	50	10,3	83
	3	1	2,6-6	1,1-2	60	2,0	48
	4	1	2,6-6	1,1-2	70	1,4	35
	5	1	1,6-7	1,1-2	85	0,3	133
	6	1	7,3-7	1,1-2	85	0,7	58
	7	1	4,0-6	1,1-2	85	1,7	27
9	8	2	1,4-7	1,1-2	50	2,2	980
	9	2	1,4-7	1,1-2	60	6,7	2990
	10	2	1,4-7	1,1-2	70	18,9	8438
	11	2	1,4-7	1,1-2	80	44,6	19900
	12	2	1,5-7	1,1-2	85	83,5	34790

1= エチレン- ビス- インデニル- チタンジクロライド  
 2= エチレン- ビス- インデニル- ジルコンジクロライド  
 MAO=メチルアルミノキサン

第1頁の続き

②発 明 者

ハルトムート・リュツ  
ケル

ドイツ連邦共和国、ハンブルク 65、ヒンテル・デン・タ  
ンネン、18